

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
18 juillet 2002 (18.07.2002)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 02/056407 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷ : H01M 8/24,
8/02

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR02/00065

(22) Date de dépôt international : 9 janvier 2002 (09.01.2002)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
01/00254 10 janvier 2001 (10.01.2001) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :
**SOCIÉTÉ TECHNIQUE POUR L'ÉNERGIE ATOM-
IQUE TECHNICATOME** [FR/FR]; Centre d'Etudes de
Saclay BP 17, F-91192 GIF SUR YVETTE Cedex (FR).

(72) Inventeur; et

(75) Inventeur/Déposant (pour US seulement) : **CHAIX,
Jean-Edmond** [FR/FR]; 17 Boulevard Saint Georges,
F-04860 PIERREVERT (FR).

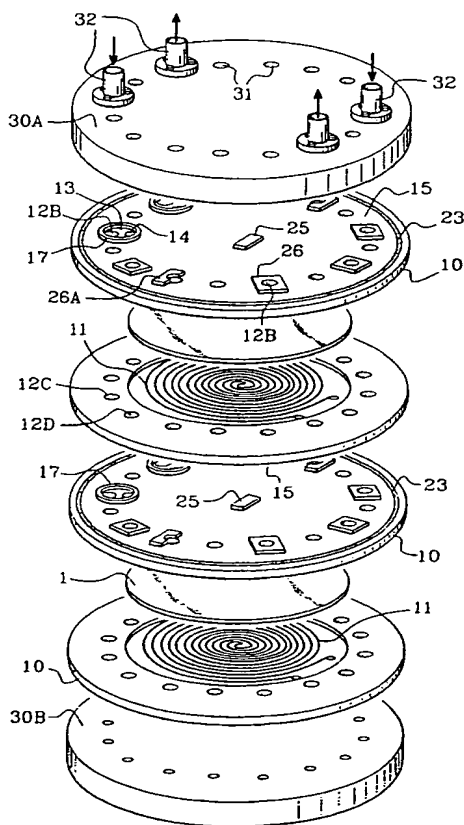
(74) Mandataire : **BEAUPIN, Jacques**; c/o BREVATOME, 3,
rue du Docteur Lancereaux, F-75008 PARIS (FR).

(81) États désignés (national) : CA, JP, US.

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: FUEL CELL EQUIPPED WITH IDENTICAL POLAR PLATES AND WITH INTERNAL FUEL AND COOLANT CIRCULATION

(54) Titre : PILE A COMBUSTIBLE EQUIPEE DE PLAQUES POLAIRES IDENTIQUES ET A CIRCULATION INTERNE DE COMBUSTIBLE ET DE REFRIGERANT



(57) Abstract: The invention concerns a fuel cell comprising a single type of polar plates, the latter being mounted head-to-tail against one another, from one base element to another and being globally sealed. The relief of the outer surface of each polar plate (10) consists of protuberances (17, 25, 26) overlapping in the gaps of the relief of the immediately adjacent polar plate. The gap between two polar plates enable the circulation of the cell coolant. Holes (12A, 12B, 12C) allow through both fixing tie rods and circulation of fuel and oxidant which are distributed in circulation channels (11) in the form of double overlapping spiral and of the coolant. The invention is applicable to production of electric power for traction engines of urban vehicles and fixed power production systems.

(57) Abrégé : La pile à combustible possède un seul type de plaques polaires, celles-ci étant montées les unes contre les autres, tête-bêche, d'un élément de base à l'autre et est étanche globalement. Le relief de la face externe de chaque plaque polaire (10) est constitué de bossages (17, 25, 26) qui s'imbriquent dans les vides du relief de la plaque polaire immédiatement adjacente. Le vide laissé entre deux plaques polaires permet la circulation du fluide de refroidissement de la pile. Des trous (12A, 12B, 12C) permettent à la fois le passage de tirants de fixation et la circulation du carburant et du comburant qui sont distribués dans des canaux de circulation (11) en forme de double spirale imbriquée et du fluide de refroidissement. Application à la production de l'énergie électrique en vue d'alimenter les moteurs de traction de véhicules urbains et les systèmes stationnaires de production d'électricité.

WO 02/056407 A1



(84) États désignés (régional) : brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations. se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale

PILE A COMBUSTIBLE
EQUIPEE DE PLAQUES POLAIRES IDENTIQUES
ET A CIRCULATION INTERNE
DE COMBUSTIBLE ET DE REFRIGERANT

5

DESCRIPTION

Domaine de l'invention

10 L'invention concerne le domaine des piles à
combustible constituées d'un empilement d'un grand
nombre d'éléments de base comprenant chacun deux
plaques polaires par lesquelles le comburant et le
carburant sont acheminés vers une membrane séparatrice
15 placée entre les deux plaques polaires.

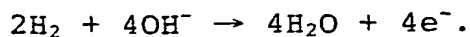
Certaines piles à combustible, par exemple
du type à électrolyte polymère solide, trouvent en
particulier leur application dans des véhicules
électriques faisant actuellement l'objet de nombreuses
20 études de développement, dans le but d'apporter des
solutions à la pollution causées par l'utilisation des
véhicules à moteur thermique. C'est le cas des
véhicules urbains de transport en commun de surface tel
que les autobus, tramways et autres trolleybus.

25 De nombreuses autres applications sont
possibles, notamment sur des installations fixes,
telles que les systèmes stationnaires de production
d'électricité, comme ceux utilisés dans les hôpitaux ou
autres bâtiments de services, où l'éventualité d'une
30 interruption d'alimentation en électricité doit être
exclue.

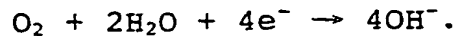
Art antérieur et problème posé

De nombreuses piles à combustible sont
5 constituées d'une succession d'éléments de base
comprenant eux-mêmes deux électrodes, dont une anode et
une cathode, auxquelles sont apportés continûment un
comburant et un combustible, qui restent séparés par
une membrane échangeuse d'ions faisant office
10 d'électrolyte. La membrane échangeuse d'ions peut être
formée d'un électrolyte solide polymère et sépare le
compartiment de l'anode, où se produit l'oxydation du
combustible, tel que l'hydrogène, du compartiment de la
cathode, où le comburant, tel que l'oxygène de l'air,
15 est réduit. Deux réactions simultanées se produisent
donc à ce niveau, l'oxydation du combustible à l'anode
et la réduction du comburant à la cathode. Ces deux
réactions s'accompagnent de l'établissement d'une
différence de potentiel entre les deux électrodes.

20 Lorsque le comburant est de l'oxygène, par
exemple sous la forme d'air, et le carburant est de
l'hydrogène pur gazeux, les ions H^+ et O^- se combinent
et produisent de l'électricité sous la forme de cette
différence de potentiels. La réaction peut se détailler
25 de la façon suivante à l'anode :



La réaction à la cathode s'explique par la
30 formule suivante :



Chaque élément de base d'un empilement d'une pile à combustible est constitué d'un ensemble central comprenant donc la membrane, prise en sandwich
5 entre les deux électrodes, cet ensemble étant lui-même placé entre deux flasques, appelées « plaques polaires ». Ces dernières ont plusieurs fonctions.

La première de ces fonctions est d'amener
10 au contact de l'ensemble réunissant la membrane et les électrodes, d'un côté le carburant, par exemple de l'hydrogène, et de l'autre côté le comburant, par exemple de l'air contenant de l'oxygène. Pour se faire, un canal est prévu sur toute la face des plaques
15 polaires en contact avec la membrane. Chaque canal possède une entrée par laquelle pénètre le comburant ou le carburant, par exemple sous la forme gazeuse sèche ou humide, et une sortie par laquelle sont évacués les gaz neutres, l'eau générée par la réaction
20 d'oxydoréduction dans le côté air et l'humidité résiduelle de l'hydrogène de son côté. Bien entendu, les deux circuits doivent être parfaitement étanches l'un par rapport à l'autre et chacun vis-à-vis de l'extérieur.

25 La deuxième fonction des plaques polaires est de collecter les électrons produits par la réaction d'oxydoréduction.

La troisième fonction de ces plaques polaires est d'assurer l'évacuation des calories
30 produites conjointement avec les électrons lors de cette réaction d'hydroréduction.

En conséquence, ces plaques polaires sont donc nécessairement, d'une part, conductrices de l'électricité et, d'autre part, insensibles, du point de vue de la corrosion, au comburant et au carburant, c'est-à-dire à l'oxygène de l'air et à l'hydrogène. Elles peuvent donc être réalisées en carbone, en matière plastique, chargé, en alliage inoxydable, tel que l'acier inoxydable, austéno-ferritique, austénitique, en alliage chrome-nickel, en aluminium revêtu de chrome, etc.

D'autre part, dans le cadre des piles à combustible constituées d'un empilement d'éléments de base, les plaques polaires assurent également une fonction collective pour tout l'empilement, tel que la constitution des collecteurs d'alimentation et d'évacuation du carburant et du comburant, et la fonction d'échange thermique, permettant ainsi la réfrigération de la pile constituée de l'empilement. Les plaques polaires sont donc de forme complexe et souvent de deux types différents, un pour chaque côté de l'élément de base. De plus, les collecteurs sont prévus traversant la membrane de chaque étage, ce qui pose des problèmes d'étanchéité, car les joints des collecteurs prennent appui sur les membranes. En effet, le joint qui assure toute l'étanchéité entre une plaque bipolaire et à la fois l'ensemble membrane/électrodes et l'autre plaque bipolaire doit alors avoir une forme assez compliquée, analogue à celle d'un joint de culasse de moteur d'automobile. Ceci implique qu'il reçoit une unique force de pression qui est appliquée à tous les éléments de l'étage. Cette force est telle

qu'elle peut endommager la membrane, ce qui détériore ces dernières et ne réalise pas un contact d'étanchéité idéal.

Dans le cadre de la construction de piles à combustible, pour réduire le coût de production, il existe un besoin de limiter les étapes de fabrication des plaques polaires, en particulier les opérations d'usinage longues et coûteuses et surtout de résoudre ces problèmes d'étanchéité.

Le but de l'invention est de proposer une conception d'empilements de piles à combustible permettant de simplifier la fabrication des différentes pièces et, en particulier, l'usinage des plaques polaires et des électrodes, tout en assurant une efficacité et une étanchéité de l'ensemble de la pile à combustible.

Résumé de l'invention

A cet effet, l'objet principal de l'invention est une pile à combustible constituée d'une pluralité d'éléments de base placés en empilement et comportant chacun :

- un ensemble membrane/électrodes ;
- deux plaques polaires placées de part et d'autre de l'ensemble membrane/électrodes, l'une pour amener le comburant et évacuer les produits issus de l'oxydoréduction et l'autre pour amener le carburant et évacuer les produits issus de cette même oxydoréduction, toutes les plaques polaires définissant

latéralement, par leur empilement, des collecteurs
d'alimentation et d'évacuation et possédant chacune :

. une face interne placée en contact avec l'ensemble membrane/électrodes et définissant de canaux de circulation du combustible et
5 du comburant ; et

une face externe placée en contact avec la face externe de l'élément de base adjacent, les surfaces externes des plaques polaires ont un relief unique et compatible pour leur imbrication réciproque, lorsqu'elles sont mises tête-bêche, c'est-à-dire retournées l'une contre l'autre.

Selon l'invention, chaque plaque polaire possède au moins trois paires de trous sur sa périphérie pour constituer quatre collecteurs verticaux pour l'alimentation du carburant et du comburant et au moins l'évacuation des produits de l'oxydoréduction et au moins deux pour l'alimentation et l'évacuation d'un liquide de refroidissement, et pour chaque élément de base, un joint torique est prévu, à l'extérieur de la membrane, autour des trous constituant les passages horizontaux et placé entre chaque plaque polaire d'un même élément. Ceci permet de ne fabriquer qu'un seul type de plaques polaires pour une pile à combustible compacte, à réduire l'épaisseur de l'empilage et à ne pas affecter les membranes par les joints d'étanchéité.

Dans la réalisation de piles à combustible refroidie par eau, le volume définit par les deux faces
30 externes relatives de deux plaques polaires adjacentes imbriquées l'une dans l'autre comprend des espaces

vides permettant le passage de fluide de refroidissement.

Dans le but de procéder à l'alimentation en comburant et en carburant, il est avantageux que la plaque polaire possède des passages horizontaux et une
5 cavité de jonction reliant les collecteurs verticaux aux canaux de circulation du carburant et du comburant.

Dans ce dernier cas, il est avantageux d'utiliser un joint torique placé sur la face interne, autour du canal de circulation et de l'élément de base.
10

Dans la réalisation de la pile à combustible de section ronde, le canal de circulation de la face interne de chaque plaque polaire peut avoir une forme de double spirale imbriquée, se rejoignant au
15 centre.

L'empilement d'une pluralité d'éléments de base constituant ainsi la pile à combustible est maintenu serré, de préférence, par des tirants traversant chaque plaque polaire.

Le relief sur la face externe de chaque plaque polaire peut posséder un plot d'appui et des bossages autour des trous des collecteurs et quelques trous de tirants, permettant ainsi de renforcer mécaniquement chaque élément de base.
20

Dans ce cas, il est avantageux d'assurer l'étanchéité des collecteurs à l'intérieur des bossages par des joints toriques de bossage placés sur ces derniers.
25

Ces joints toriques peuvent être supprimés si les bossages de chaque plaque polaire sont brasés sur la face externe de la plaque polaire adjacente.
30

Dans le cas où les éléments de base sont ronds, les canaux de circulation du carburant et du comburant, sur chaque face interne de chaque plaque polaire, sont en forme de double zigzag imbriqué
5 débutant et finissant d'un côté et se rejoignant au côté opposé.

Dans le cas où ces éléments de base sont ronds, le canal de circulation de chaque face interne de chaque plaque polaire peut également avoir une forme
10 en zigzags allant d'un côté à l'autre de la plaque.

Afin d'assurer l'étanchéité globale de la pile, un joint global périphérique est prévu entre les plaques polaires de deux éléments de base adjacents.

15 Liste des figures

L'invention, ses différentes caractéristiques techniques et ses avantages seront mieux compris à la lecture de la description suivante,
20 qui est accompagnée de quelques figures, représentant respectivement :

- figure 1, une première vue en coupe d'un élément de base éclaté et un élément de base monté de la pile à combustible selon l'invention, le long la
25 ligne 1-1 de la figure 3 ;

- la figure 2, une deuxième vue en coupe d'un élément de base monté de la pile à combustible selon l'invention, le long la ligne 2-2 de la figure
3 ;

- figure 3, en vue de dessus écorchée, un élément de base de la pile à combustible selon l'invention ;
- figures 4A, 4B, 4C, des schémas de réalisation possible des canaux de circulation dans les éléments de base de la pile à combustible, selon l'invention ;
- figure 5, en vue cavalière éclatée, une pile à combustible, selon l'invention avec un nombre réduit d'éléments de base dans l'empilement ;
- figure 6, en coupe cavalière, le détail de l'intérieur d'une douille de raccordement et du système de fixation d'un tirant de la pile à combustible selon l'invention ; et
- figure 7, en coupe, une pile à combustible selon l'invention, le long de la ligne 1-1 de la figure 3.

Description détaillée d'une réalisation de l'invention

Dans la partie supérieure de la figure 1 est représenté un élément de base, de façon éclatée, c'est-à-dire dont les parties principales sont écartées les unes des autres. Ces dernières sont principalement un ensemble membrane/électrodes 1 et deux plaques polaires 10, à l'intérieur desquelles est emprisonné l'ensemble membrane/électrodes 1. Dans la partie inférieure de la figure 1, ce même élément de base est représenté assemblé et juxtaposé à une plaque polaire d'un élément inférieur adjacent.

L'ensemble membrane/électrodes 1 est en fait constitué d'une membrane de type échangeuse d'ions, formée par exemple d'un électrolyte solide polymère et sert à séparer le compartiment anodique du
5 compartiment cathodique. L'épaisseur de cette membrane est de l'ordre de quelques dizaines à quelques centaines de micromètres et est donc un compromis entre la tenue mécanique et la chute ohmique. Les deux électrodes qui sont plaquées contre la membrane
10 comprennent une zone active, constituée, par exemple, de graphite poreux recouvert de grains de métal noble, et d'une zone diffusionnelle constituée, par exemple, d'un matériau poreux hydrophobe.

On précise que la principale réalisation
15 prévue de la pile à combustible selon l'invention prévoit que la forme de celle-ci soit ronde, c'est-à-dire que les plaques polaires 10 et l'ensemble membrane/électrodes 1 soient également de forme ronde.

Chaque plaque polaire 10 possède deux
20 faces. Sur une première face, dite externe 15, sont taillés deux bossages circulaires 17, qui tangent chacun la périphérie de la plaque polaire 10 et englobent chacun un trou 12A ou 12B, pratiqué près de la périphérie de la plaque polaire 10. Chacun de ces
25 trous 12A ou 12B constitue, avec les trous 12A ou 12B correspondant des autres plaques polaires 10, un collecteur vertical d'alimentation du combustible et du comburant ou d'évacuation des produits issus de l'oxydoréduction. Chaque bossage 17 prend appui sur la
30 face externe 15 de l'élément de base adjacent. Comme on peut le voir sur la partie inférieure de la figure, il

subsiste alors une cavité 19, entre deux plaques polaires adjacentes 10, entre le bossage 17 et autour d'eux. En d'autres termes, entre chaque élément de base, il existe un passage traversant la pile à combustible. Celui-ci est utilisé pour la circulation d'eau destinée à refroidir les éléments de base de la pile à combustible. Un passage horizontal 13 est ménagé à l'intérieur de chaque bossage 17, sur la face externe 15, et relie ainsi, par l'intermédiaire d'une cavité de jonction 14, un trou 12A ou 12B avec une extrémité du canal de circulation 11. Un joint torique de bossage 20 complète le bossage 17 pour assurer l'étanchéité des collecteurs verticaux constitués par les trous 12A et 12B. Il est primordial de constater que chaque joint torique 20 qui entoure un trou 12A ou 12B n'appuie aucunement sur une partie ou l'extrémité de la membrane de l'élément membrane/électrodes 1, mais sur une face interne 16 de la plaque polaire adjacente. Ceci évite d'endommager la membrane et permet d'homogénéiser ou de répartir régulièrement la pression de serrage sur tout le joint.

Sur la face interne 16 de chaque plaque polaire 10 se trouve un canal de circulation 11 destiné, soit au combustible, soit au comburant, et mettant chacun d'entre eux en contact avec une surface de l'élément membrane/électrodes 1, c'est-à-dire avec une électrode. Le tracé de ces canaux de circulation 11 doit être le plus long possible pour que la surface de contact entre les électrodes et le comburant ou le carburant soit maximal. Les possibilités de géométrie des canaux sont détaillées aux figures 4A, 4B et 4C.

Chaque face interne 16 possède une légère cavité, telle qu'un lamage 24, dont la profondeur est légèrement inférieure à la moitié de l'épaisseur de l'ensemble membrane/électrodes 1, pour que celui-ci
5 puisse être emprisonné dans l'espace formé par deux cavités 24 de deux plaques polaires 10 mises face à face. Un léger jeu subsiste alors entre ces dernières pour permettre d'assurer l'étanchéité des canaux de circulation 11, en utilisant deux grands joints plats
10 circulaires 21 placés autour des deux électrodes, de part et d'autre de la membrane, à sa périphérie. On assure ainsi également l'étanchéité des collecteurs verticaux, grâce à des joints de collecteurs 22 entourant chaque trou 12A sur une des deux plaques
15 polaires, qui eux sont toriques et plus épais que les grands joints circulaires 21.

Ainsi, on comprend qu'à partir d'un collecteur vertical d'alimentation, on puisse envoyer du comburant ou du combustible circuler tout au long du
20 canal de circulation 11 pour ressortir par un collecteur d'évacuation vertical pratiqué également dans une série de trous 12A et 12B.

Les flèches figurant sur la figure 1 montrent les deux circulations possibles du comburant et du carburant, chacun d'entre eux circulant d'un côté
25 de l'ensemble membrane/électrodes 1 dans le canal de circulation d'une des deux plaques polaires 11.

La figure 1 permet également de comprendre que l'empilement d'éléments de base constituant la pile
30 à combustible est maintenu serré par des tirants 2, dont quatre d'entre eux traversent les trous 12A et

12B. On remarque qu'un jeu est prévu entre ces tirants 2 et la paroi interne des trous 12A et 12B pour que quatre de ces successions de trous 12 puissent constituer quatre collecteurs d'alimentation ou
5 d'évacuation du combustible ou du comburant.

Entre chaque plaque polaire 10, à la périphérie de chaque surface externe 15, est prévu un joint global périphérique 23 englobant tous les trous de collecteurs 12A et 12B. Comme les plaques 10 sont de
10 type unique, c'est-à-dire identique, une demi-rainure 25 est prévue dans chacune d'elle. L'utilité de ce joint global périphérique 23 est explicitée dans les paragraphes suivants.

La figure 2 montre, par une coupe
15 différente, les éléments décrits ci-dessus. En fait, la coupe de cette figure 2 est effectuée, non pas en coupant les collecteurs de comburant ou de carburant 12A et 12B, mais en coupant les collecteurs de fluide de refroidissement 12C. A ce niveau, les canaux de
20 circulation 11 ne sont plus en communication avec ces collecteurs de fluide de refroidissement 12C. Par contre, ceux-ci sont en communication directe avec la cavité 19 se trouvant entre deux plaques polaires 10 de deux éléments de base adjacents et dans lesquels
25 circule le fluide de refroidissement. Les flèches indiquent le sens de circulation du fluide de refroidissement qui passe d'un collecteur vers l'autre en traversant toutes les cavités 19. Il s'ensuit une obligation d'étanchéité vis-à-vis de ce fluide de
30 refroidissement. Par contre, les joints toriques de collecteurs 22 sont toujours utilisés pour assurer

l'étanchéité des collecteurs de fluide de refroidissement 12C, au niveau du plan de joint, entre les deux plaques polaires 10 d'un même élément de base.

La figure 3 permet de mieux comprendre comment sont répartis les tirants 2 à la périphérie des plaques polaires 10. En effet, dans la réalisation représentée ici, seize tirants 2 sont prévus dans seize canaux verticaux constitués d'une succession de trous 12A, 12B, 12C et 12D. Quatre de ces canaux, référencés 12A et 12B, sont placés à l'intérieur d'un bossage 17 pour constituer chacun une partie d'un collecteur de carburant ou de comburant. Chacun de ces derniers ainsi constitué est donc en liaison hydraulique avec une cavité de jonction 14, par l'intermédiaire d'un passage horizontal 13 que constitue l'intérieur du bossage 17 rendu étanche, grâce au joint torique de bossage 20 qui l'accompagne. Ainsi, l'alimentation et l'évacuation du comburant et du combustible sont assurées, de façon étanche, chacune par une paire de collecteurs verticaux. Douze autres trous 12B sont également prévus à la périphérie de la plaque polaire 10 pour le passage de douze autres tirants 2.

Sur cette même figure 3, on a représenté la forme en double spirale imbriquée d'un canal de circulation 11. Ce dernier est donc de très grande longueur, puisqu'il parcourt toute la surface d'une face interne d'une plaque polaire 10, excepté à sa périphérie. Au centre, les deux brins du canal en spirale 11 se rejoignent par une jonction centrale 18. Une telle forme peut être usinée au tour à grande vitesse. L'extrémité de chaque canal de circulation 11

est en communication directe avec la cavité de jonction 14.

On distingue également, à la périphérie de cette plaque polaire 10, le joint global périphérique 23 qui étanche tout l'intérieur de la surface de cette plaque polaire 10 en entourant tous les trous 12A, 12B, mais également les trous 12C destinés au fluide de refroidissement. En effet, celui-ci peut arriver par l'un d'entre eux circuler sur toute la surface de la plaque polaire 10 et la réfrigérer, pour enfin être évacué par un autre de ces trous 12C. Le joint global périphérique 23 entoure également d'éventuels autres trous 12D qui ne constituent que des passages pour les tirants 2 maintenant serré l'empilement qui constitue la pile à combustible.

Par ailleurs, on a tracé sur cette figure 3 deux lignes 1-1 et 2-2 pour localiser les coupes correspondant aux figures 1 et 2.

En référence aux figures 4A, 4B et 4C, on peut comparer plusieurs types de canaux de circulation possibles et envisageables. La figure 4A montre un plaque polaire ronde 10A et reprend le type de canal de circulation 11A, décrit jusqu'à présent et référencé 11 dans les figures précédentes, en forme de double spirale ronde imbriquée, avec une jonction centrale 18A. Les cavités de jonction 14A peuvent être placées à n'importe quel endroit de la périphérie des plaques polaires 10A, dès lors qu'elles sont chacune en communication avec un collecteur vertical.

La figure 4B montre un autre type de canal de circulation 11B, toujours pour une plaque polaire

10B qui est ronde. Par contre, les deux chambres de jonction 14B sont placées de manière opposée. La forme du canal de circulation 11B est en zigzags, couvrant ainsi petit à petit, en progressant sur la plaque polaire 10B, tout au long du diamètre de cette dernière.

Enfin, la figure 4C montre une plaque polaire 10C également de forme ronde. Le canal de circulation 11C peut affecter, dans ce cas, une forme en double zigzag imbriqué sur toute la surface ronde et se rejoignant par une jonction centrale 18C. Comme dans la figure 3A, les chambres de jonctions 14C peuvent être placées l'une à côté de l'autre, ceci n'étant pas une obligation.

Il est également possible d'envisager d'autres formes pour la plaque polaire, autres que carrée, par exemple rectangulaire, en losange, polygonale à plus de quatre côtés.

La figure 5 montre, en éclatée, une pile à combustible selon l'invention avec deux éléments de base comprenant chacun un ensemble membrane/électrodes 1 entouré chacun de deux plaques polaires 10. Sur cette figure 5, sont représentés, en particulier, les bossages 17, sans leur joint torique, entourant chacun un trou de passage 12A ou 12B et une cavité de jonction 14. On distingue également sur la face externe 15 des plaques polaires 10 les bossages 26 et 26A pratiqués autour des trous de passage 12C et 12D qui ne sont pas en communication avec les cavités de jonction 14 et qui ne servent qu'à la circulation du réfrigérant et ou au passage de tirants de fixation. De plus, un plot

d'appui 25 est placé vers le milieu de la face externe 15 de chaque plaque polaire 10 et permet de compléter la surface d'appui que constituent les surfaces supérieures des bossages 17 et 26 avec la face externe 5 de la plaque polaire, immédiatement adjacente.

Une variante de réalisation consiste à supprimer les joints toriques (repérés 20 sur la figure 2) des bossages 17 et 26 et de braser ces derniers sur la face externe de la plaque polaire de l'élément de base adjacent sur laquelle ils sont en contact. Ainsi, 10 l'étanchéité des collecteurs est également assurée.

Cette figure 5 permet également de constater que, une fois en appui l'une contre l'autre, deux plaques polaires adjacentes 10 laissent entre elles un volume libre ayant plusieurs accès avec 15 l'extérieur de l'empilement. Ceci permet une circulation abondante d'eau de refroidissement de la pile, grâce aux trous 12C prévus pour la circulation du réfrigérant.

20 En fait, le relief de toutes les plaques polaires 10 est le même. Les deux plaques polaires 10 des deux éléments de base adjacents sont identiques, mais peuvent s'imbriquer l'une dans l'autre, lorsqu'elles sont retournées l'une sur l'autre, la face 25 externe de l'une contre la face externe de l'autre. Les figures 1, 2 et 3 montrent que les bossages 17 autour des trous 12A et 12B sont prévus alternativement sur l'une ou l'autre des plaques polaires, permettant cette imbrication. Il en est de même pour les bossages 26 30 autour des trous 12B. Deux bossages sont coupés en deux demi-bossages 26A solidaires respectivement de l'une ou

de l'autre plaque polaire 10. En fait, l'axe de retournement d'une des deux plaques polaires 10 à retourner contre l'autre passe entre les demi-bossages 26A. De même, les plots 25 d'appui ne sont pas au
5 centre de chaque face externe 15, mais de part et d'autre de cet axe de retournement ; de façon à ne pas interférer lors du montage.

Aux extrémités de cet empilement sont prévues deux plaques d'extrémité, une inférieure 30B et
10 une supérieure 30A munie de trous 31 pour le passage des tirants de fixation. De plus, elle est équipée de quatre douilles de raccordement 32 placées en face des trou 31 qui constituent les extrémités des collecteurs de circulation du comburant et du combustible.

15 Le détail de l'intérieur des douilles de raccordement 32 est représenté à la figure 6, conjointement au système de serrage par les tirants. Chaque douille de raccordement 32 s'enfonce dans un trou 36 de la plaque d'extrémité supérieure 30A pour y
20 être fixée de façon étanche, grâce à un joint torique 37 placé sur la paroi interne du trou 36. Le tirant 2 est serré contre la plaque d'extrémité 30 au moyen d'un écrou de serrage 33 prenant appui sur toute sa surface sur une rondelle 35, elle-même en appui sur un
25 croisillon d'appui 34, possédant quatre branches prenant appui sur le fond 39 du trou 36. Ce croisillon d'appui 34 possède également, entre chaque branche, un passage 38 permettant ainsi au comburant ou au carburant de passer de l'intérieur de la douille de
30 raccordement 32 dans le trou de passage 31 de la plaque d'extrémité supérieure 30A. Ainsi, on permet à la fois

d'effectuer le serrage du tirant 2 et la circulation des fluides.

La figure 7 montre qu'il est possible de construire ainsi une pile à combustible, constituée d'un empilement comprenant un grand nombre d'éléments de base empilés et serrés les uns contre les autres. Cette figure 7 permet de montrer, en particulier, la circulation du comburant et du carburant, dont le sens de circulation est schématisé par les flèches pénétrant ou sortant des douilles de raccordement 32. On voit également que les tirants qui ne sont pas placés dans des collecteurs verticaux, bénéficient d'un simple serrage par un écrou 33 et une rondelle 35, prenant appui sur la surface supérieure de la plaque de fixation supérieure 30A. Dans une plaque de fixation inférieure 30B, le tirant 2 est simplement vissé dans un trou taraudé 40.

La réalisation du canal de circulation 11A des figures 3 et 4A est particulièrement intéressante pour sa fabrication. En effet, elle peut être exécutée sur un tour, de manière similaire à la réalisation d'un filetage, en progressant du milieu vers l'extérieur de la surface de la plaque polaire 10. Ainsi, en deux usinages, les deux parties de la double spirale imbriquée peuvent être réalisées. Un lamage central peut permettre de réaliser la jonction centrale 18A.

De plus, il faut constater que l'imbrication réciproque des plaques polaires permet d'obtenir une réduction de la hauteur de l'empilement constituant la pile.

Bien sûr, l'unicité du type de plaque polaire permet de réduire considérablement le coût de fabrication de la pile.

Enfin, la pile est toujours suffisamment
5 refroidie, grâce aux cavités subsistant entre les éléments de base.

REVENDICATIONS

1. Pile à combustible constituée d'une pluralité d'éléments de base placés en empilement et
5 comportant chacun :

- un ensemble membrane/électrodes (1) ; et
- deux plaques polaires (10, 10A, 10B, 10C) placées de part et d'autre de l'ensemble membrane/électrode (1), l'une pour amener le comburant et évacuer les produits issus de l'oxydoréduction et
10 l'autre pour amener le carburant et évacuer les produits issus de cette même oxydoréduction, toutes les plaques polaires (10, 10A, 10B, 10C) définissant latéralement par leur empilement des collecteurs
15 d'alimentation et d'évacuation et possédant chacune :

- . une face interne (16) placée en contact avec l'ensemble membrane/électrodes (1) et définissant un canal de circulation (11, 11A, 11B, 11C) du combustible ou du carburant ; et
- 20 . une face externe (15) placée en contact de la face externe de l'élément de base adjacent, les faces externes (15) des plaques polaires (10, 10A, 10B, 10C) ayant un relief unique et compatible pour leur imbrication réciproque,
25 lorsqu'elles sont mises tête-bêche, c'est-à-dire retournées l'une contre l'autre, caractérisée en ce que chaque plaque polaire (10, 10A, 10B, 10C) possède au moins trois paires de trous (12A, 12B, 12C) sur sa périphérie pour constituer au moins
30 quatre collecteurs verticaux pour l'alimentation en comburant et en carburant et à l'évacuation des

produits issus de l'oxydoréduction, et au deux pour l'alimentation et l'évacuation d'un fluide de refroidissement, et en ce qu'elle comprend, pour chaque élément de base, un joint torique (22) placé à l'extérieur de la membrane, autour des trous (12A, 12B, 12), constituant eux-mêmes les collecteurs verticaux, et entre les plaques polaires (10) d'un même élément de base.

2. Pile à combustible selon la revendication 1, caractérisée en ce que le volume définit par les deux faces externes (15) de deux plaques polaires (10) adjacentes et imbriquées l'une dans l'autre comprend des espaces vides (19) destinés au passage pour le fluide de refroidissement.

3. Pile à combustible selon la revendication 1, caractérisée en ce que chaque plaque polaire (10) possède sur sa face externe (15) un passage horizontal (13) et une cavité de jonction (14) reliant les collecteurs verticaux aux canaux de circulation (11) du comburant ou du carburant.

4. Pile à combustible selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle comprend un joint torique (21) placé sur la face interne (16), de chaque plaque polaire (10) autour de chaque canal de circulation 11, 11A, 11B, 11C et de l'ensemble membrane/électrodes (1).

5. Pile à combustible selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle est de section ronde et que le canal de circulation (11, 11A) de la face interne (16) de chaque plaque polaire (10,

10A) est en forme de double spirale imbriquée, se rejoignant au centre.

6. Pile à combustible selon la revendication 1, caractérisée en ce que l'empilement
5 des éléments de base est maintenu serré par des tirants (2) traversant chaque plaque polaire (10).

7. Pile à combustible selon la revendication 1, caractérisée en ce que le relief sur la face externe (15) de chaque plaque polaire (10)
10 possède un plot d'appui (25) et des bossages (17) autour des trous (12A) constituant les collecteurs et des bossages (26) autour de trous (12B) réservés exclusivement aux tirants (2).

8. Pile à combustible selon la revendication 7, caractérisé en ce qu'elle comprend un
15 joint torique de bossage (20) sur chacun des bossages (17).

9. Pile à combustible selon la revendication 7, caractérisée en ce que les bossages
20 (17, 26) de chaque plaque polaire sont brasés sur la face externe (15) de la plaque polaire adjacente.

10. Pile à combustible selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle est de section ronde et le canal de circulation (11C) de
25 chaque face interne de chaque plaque polaire (10C) est en forme de double zigzag imbriqué débutant et finissant d'un côté et se rejoignant du côté opposé.

11. Pile à combustible selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle est de
30 section ronde et le canal de circulation (11B) de chaque face interne de chaque plaque polaire (10B) est

en forme de zigzag, allant d'un bout à l'autre de la plaque polaire (10B).

12. Pile à combustible selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'un joint global
5 périphérique (23) est prévu entre les deux plaques polaires (10, 10A, 10B, 10C) de deux éléments de base adjacents.

1/7

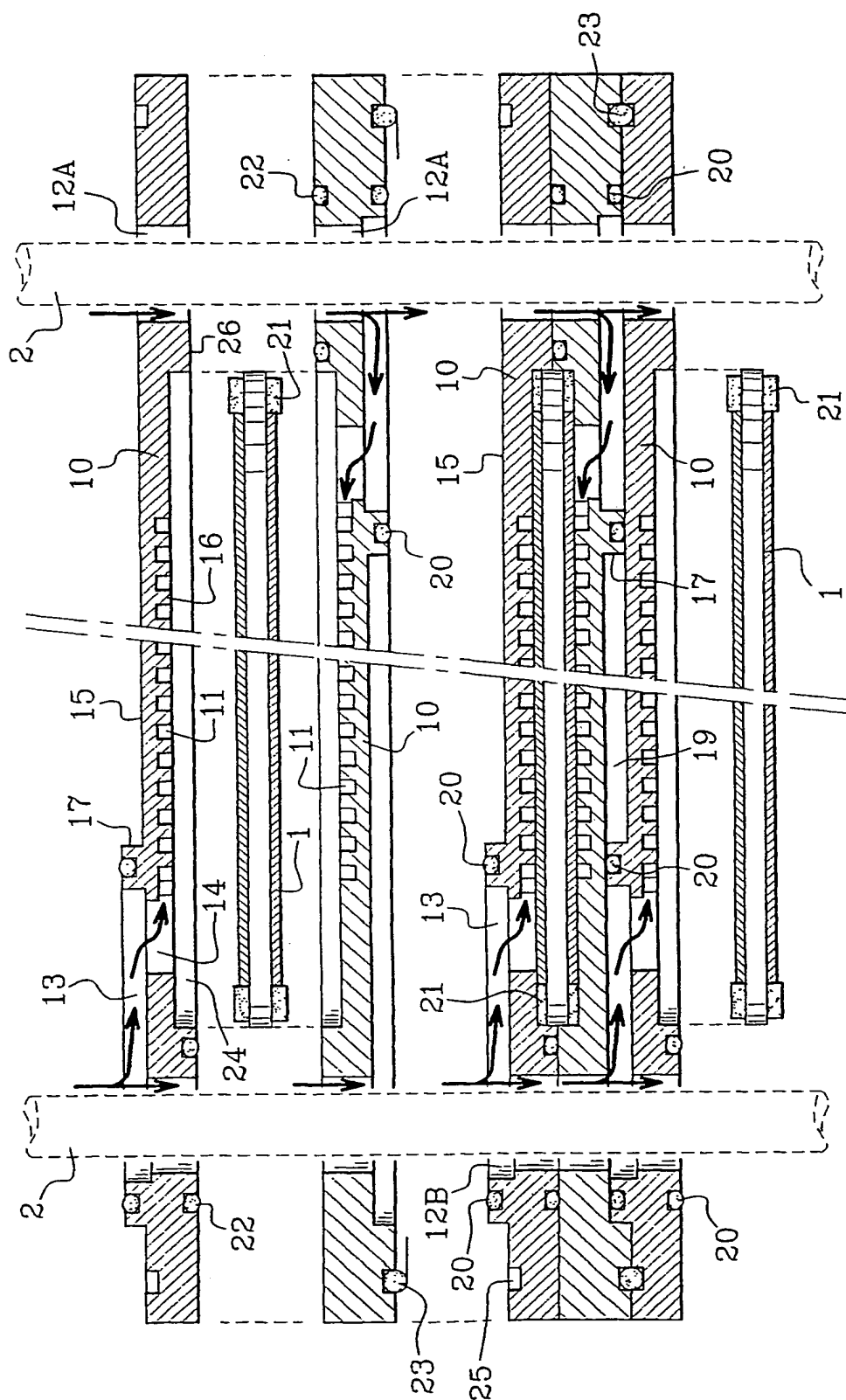


Fig. 1

2/7

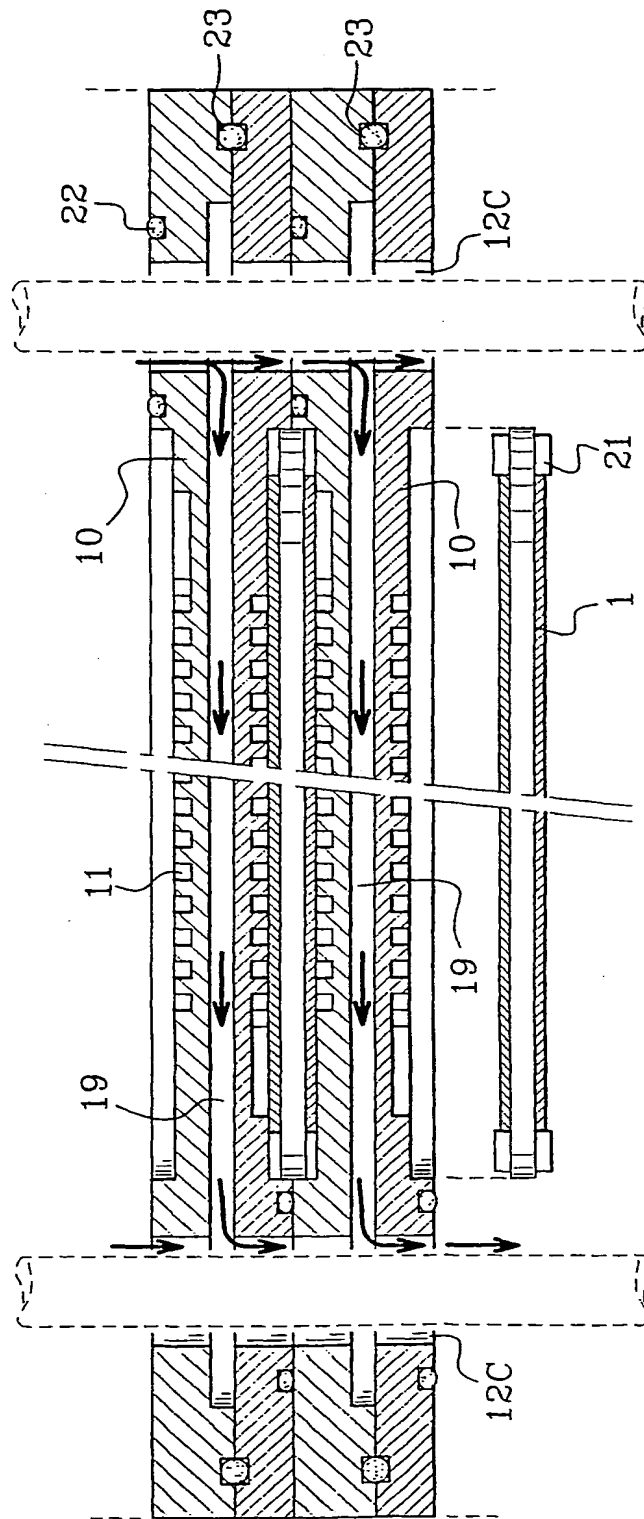
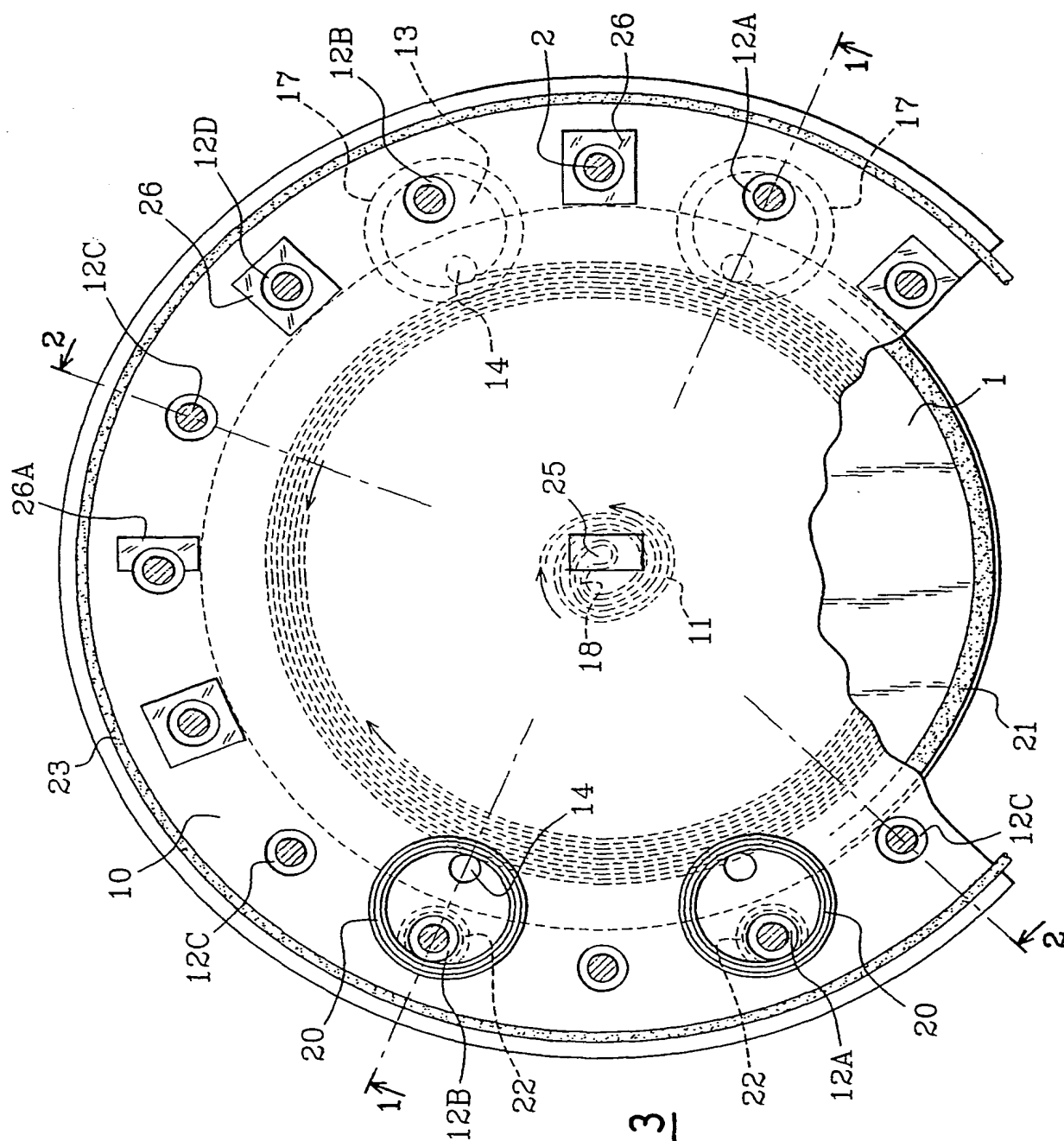


Fig. 2

Fig. 3

4/7

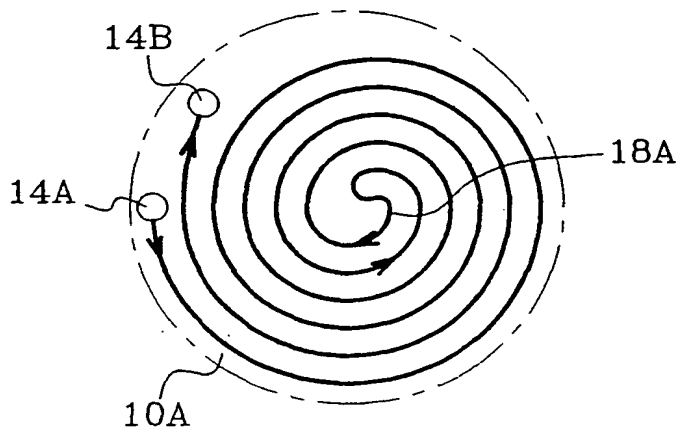


Fig. 4A

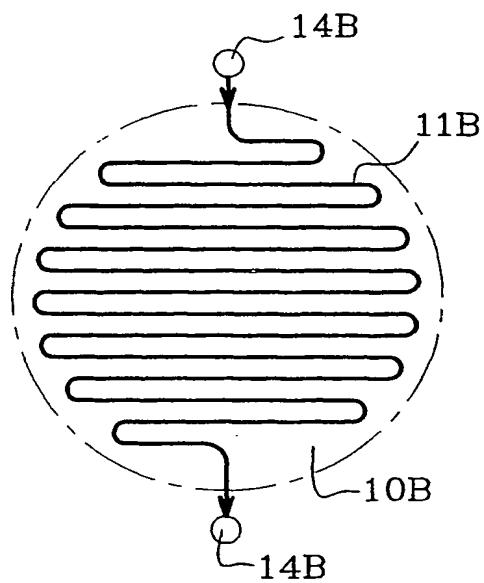


Fig. 4B

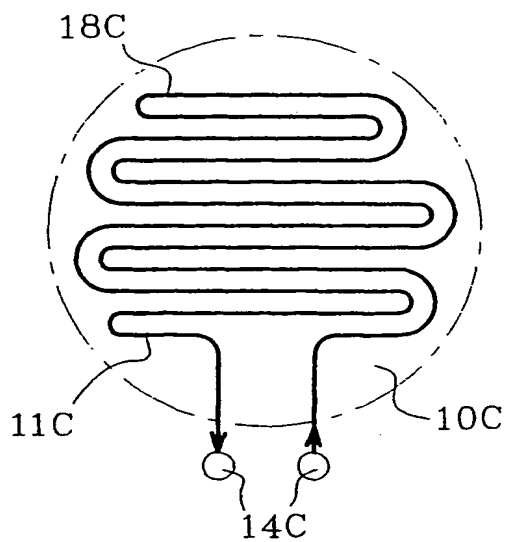
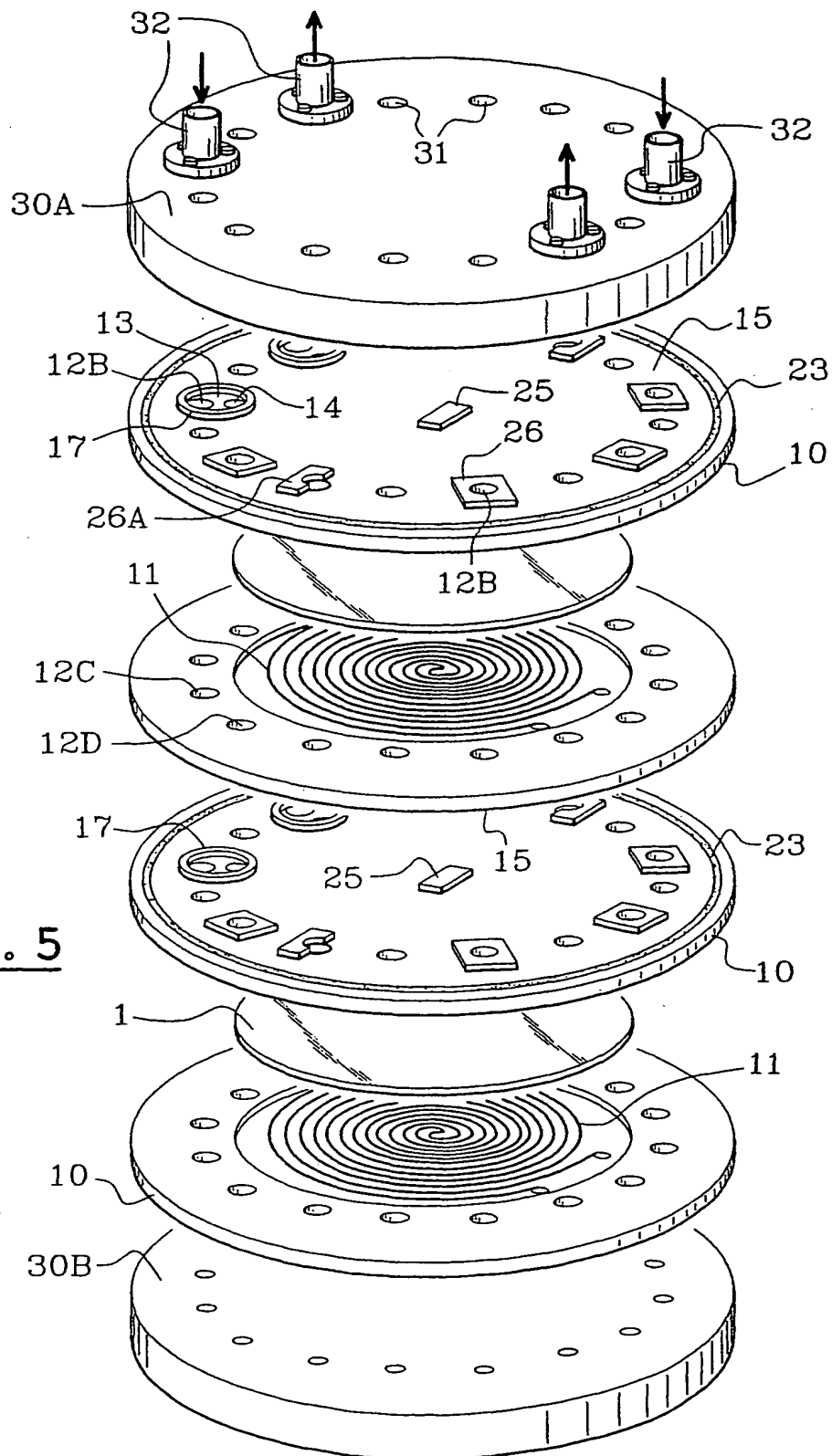


Fig. 4C

5/7

Fig. 5

6/7

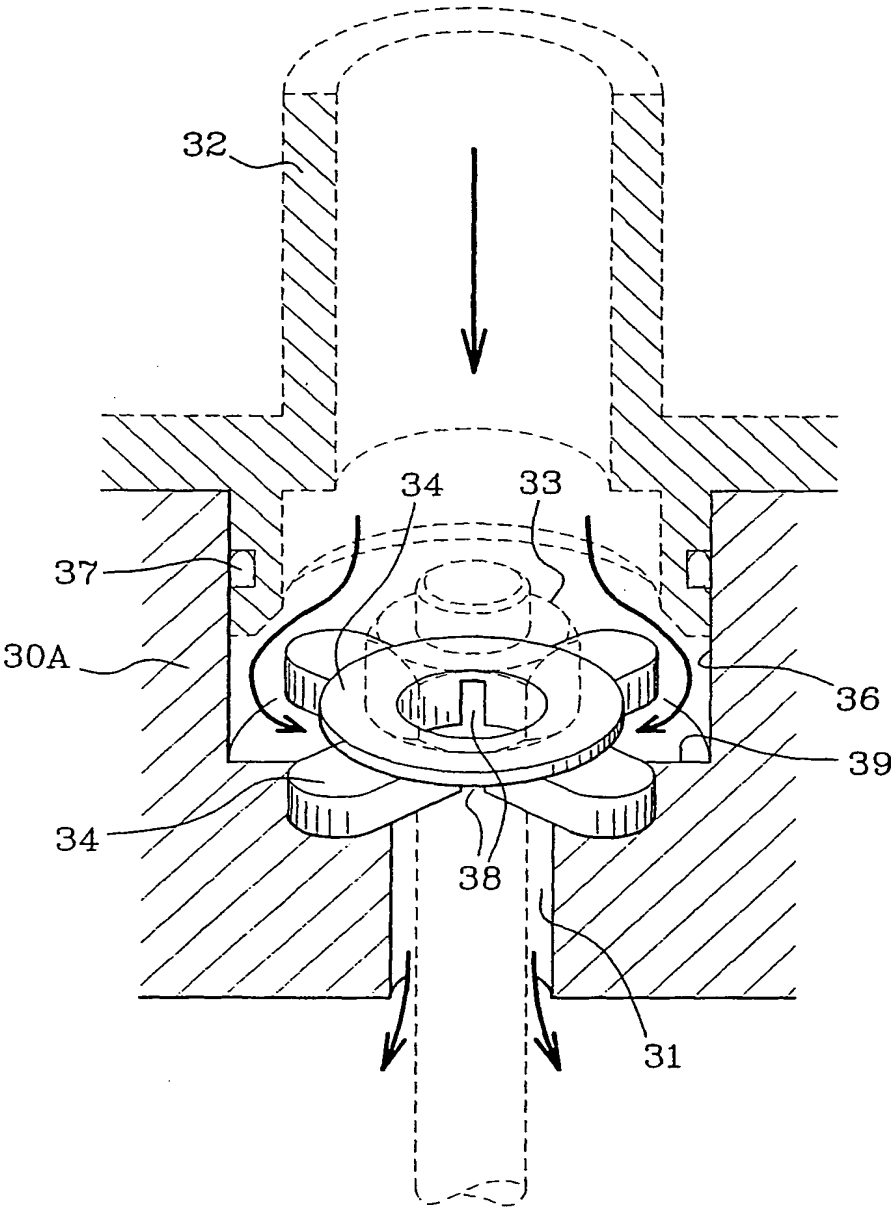
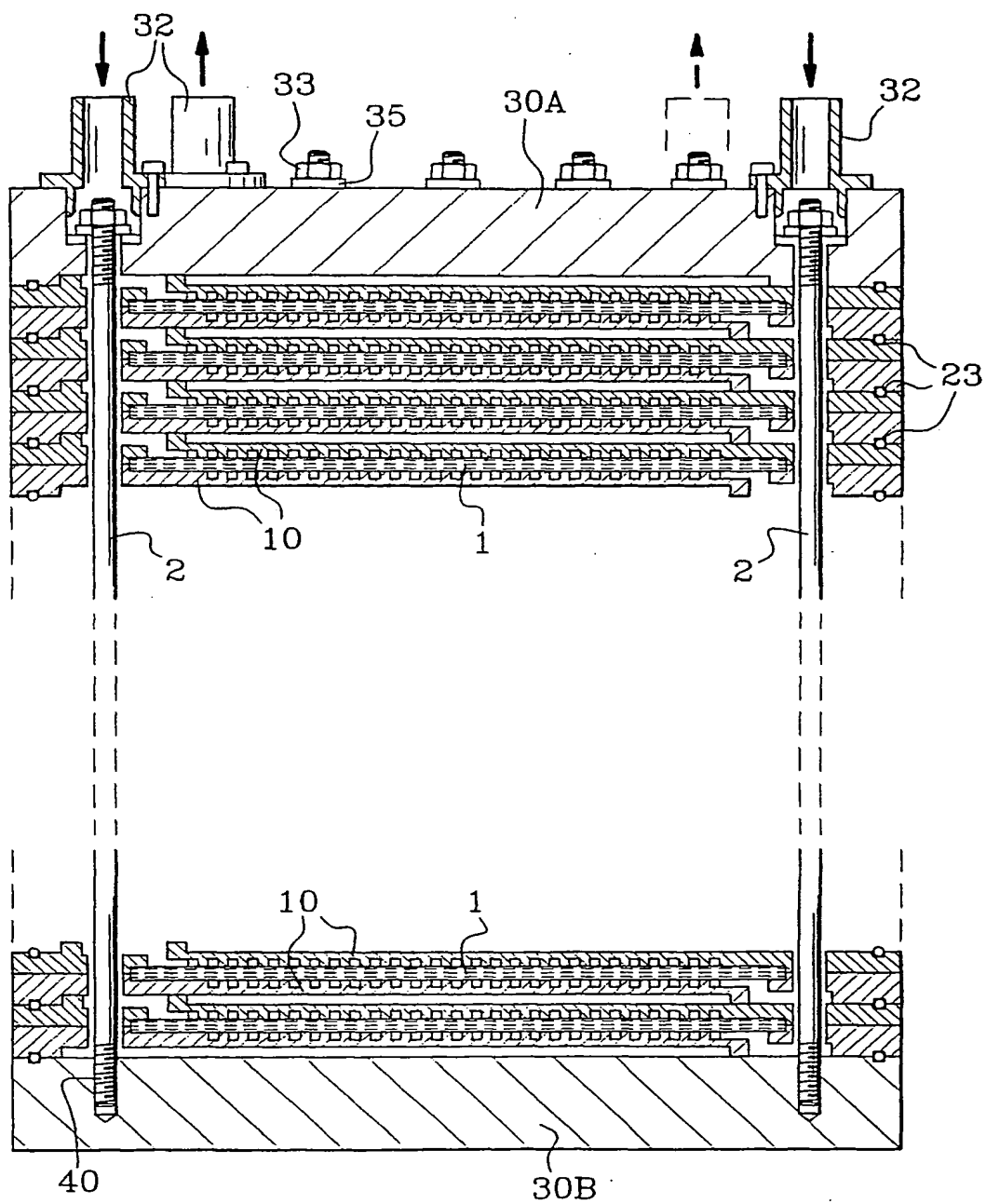


Fig. 6

7/7

Fig. 7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 02/00065

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 7 H01M8/24 H01M8/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 H01M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 922 485 A (ENAMI YOSHIKI) 13 July 1999 (1999-07-13) column 6, line 4 - line 67; figures 1A,1B	1,2,4,11
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1996, no. 11, 29 November 1996 (1996-11-29) -& JP 08 180883 A (FUJI ELECTRIC CO LTD), 12 July 1996 (1996-07-12) abstract	1,2,4,6, 12
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1998, no. 08, 30 June 1998 (1998-06-30) -& JP 10 064575 A (HONDA MOTOR CO LTD), 6 March 1998 (1998-03-06) abstract	1,2,4,12
-/-		

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

23 April 2002

Date of mailing of the international search report

29/04/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

D'hondt, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter. al Application No

PCT/FR 02/00065

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2000, no. 04, 31 August 2000 (2000-08-31) -& JP 2000 012067 A (FUJI ELECTRIC CO LTD), 14 January 2000 (2000-01-14) abstract	1,2,4,12
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1997, no. 06, 30 June 1997 (1997-06-30) -& JP 09 055216 A (YAMAHA MOTOR CO LTD), 25 February 1997 (1997-02-25) abstract	1
A	EP 0 951 086 A (MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD) 20 October 1999 (1999-10-20) column 2, line 7 - line 16; figures 2,6 column 4, line 35 - line 57	1,2,12
A	WO 99 67845 A (BONDFACE TECHNOLOGY INC ;MACKELVIE WINSTON R (CA)) 29 December 1999 (1999-12-29) page 5, line 22 -page 6, line 18; figures 1,10,12 page 10, line 8 - line 12	1,4
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1999, no. 01, 29 January 1999 (1999-01-29) -& JP 10 284094 A (ASAHI GLASS CO LTD), 23 October 1998 (1998-10-23) abstract	11
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1997, no. 06, 30 June 1997 (1997-06-30) -& JP 09 050819 A (FUJI ELECTRIC CO LTD), 18 February 1997 (1997-02-18) abstract	1,11
P,A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2000, no. 16, 8 May 2001 (2001-05-08) -& JP 2001 023651 A (DAIHATSU MOTOR CO LTD), 26 January 2001 (2001-01-26) abstract	11
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1998, no. 03, 27 February 1998 (1998-02-27) -& JP 09 293526 A (TOYOTA MOTOR CORP), 11 November 1997 (1997-11-11) abstract	1,11
	----- -/--	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Application No

PCT/FR 02/00065

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 44 42 285 C (SIEMENS AG) 8 February 1996 (1996-02-08) claims 1,10-12; figures 4,5 -----	1
P,A	US 2001/018143 A1 (OKAZAKI HIROSHI) 30 August 2001 (2001-08-30) paragraph '0044! - paragraph '0047!; figures 1,2,4 paragraph '0051! -----	1,2,4,6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 02/00065

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5922485	A	13-07-1999	JP 10125338 A DE 19746301 A1	15-05-1998 23-04-1998
JP 08180883	A	12-07-1996	NONE	
JP 10064575	A	06-03-1998	NONE	
JP 2000012067	A	14-01-2000	NONE	
JP 09055216 7	A		NONE	
EP 0951086	A	20-10-1999	CN 1233081 A EP 0951086 A2 JP 2000133291 A	27-10-1999 20-10-1999 12-05-2000
WO 9967845	A	29-12-1999	AU 4355399 A WO 9967845 A1	10-01-2000 29-12-1999
JP 10284094 7	A		NONE	
JP 09050819 7	A		NONE	
JP 2001023651	A	26-01-2001	NONE	
JP 09293526 1	A		NONE	
DE 4442285	C	08-02-1996	DE 4442285 C1 AT 172058 T CA 2206043 A1 WO 9617396 A1 DE 59503882 D1 EP 0795205 A1 JP 10509839 T US 6087033 A	08-02-1996 15-10-1998 06-06-1996 06-06-1996 12-11-1998 17-09-1997 22-09-1998 11-07-2000
US 2001018143	A1	30-08-2001	JP 2001243970 A DE 10109654 A1	07-09-2001 06-09-2001

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dem Internationale No

PCT/FR 02/00065

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 H01M8/24 H01M8/02

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 H01M

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 5 922 485 A (ENAMI YOSHIKI) 13 juillet 1999 (1999-07-13) colonne 6, ligne 4 - ligne 67; figures 1A, 1B	1, 2, 4, 11
A	--- PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1996, no. 11, 29 novembre 1996 (1996-11-29) -& JP 08 180883 A (FUJI ELECTRIC CO LTD), 12 juillet 1996 (1996-07-12) abrégé	1, 2, 4, 6, 12
A	--- PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1998, no. 08, 30 juin 1998 (1998-06-30) -& JP 10 064575 A (HONDA MOTOR CO LTD), 6 mars 1998 (1998-03-06) abrégé	1, 2, 4, 12
	--- -/-	

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- *T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- *&* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

23 avril 2002

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

29/04/2002

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

D'hondt, J

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2000, no. 04, 31 août 2000 (2000-08-31) -& JP 2000 012067 A (FUJI ELECTRIC CO LTD), 14 janvier 2000 (2000-01-14) abrégé	1,2,4,12
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1997, no. 06, 30 juin 1997 (1997-06-30) -& JP 09 055216 A (YAMAHA MOTOR CO LTD), 25 février 1997 (1997-02-25) abrégé	1
A	EP 0 951 086 A (MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD) 20 octobre 1999 (1999-10-20) colonne 2, ligne 7 - ligne 16; figures 2,6 colonne 4, ligne 35 - ligne 57	1,2,12
A	WO 99 67845 A (BONDFACE TECHNOLOGY INC ;MACKELVIE WINSTON R (CA)) 29 décembre 1999 (1999-12-29) page 5, ligne 22 -page 6, ligne 18; figures 1,10,12 page 10, ligne 8 - ligne 12	1,4
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1999, no. 01, 29 janvier 1999 (1999-01-29) -& JP 10 284094 A (ASAHI GLASS CO LTD), 23 octobre 1998 (1998-10-23) abrégé	11
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1997, no. 06, 30 juin 1997 (1997-06-30) -& JP 09 050819 A (FUJI ELECTRIC CO LTD), 18 février 1997 (1997-02-18) abrégé	1,11
P,A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2000, no. 16, 8 mai 2001 (2001-05-08) -& JP 2001 023651 A (DAIHATSU MOTOR CO LTD), 26 janvier 2001 (2001-01-26) abrégé	11
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1998, no. 03, 27 février 1998 (1998-02-27) -& JP 09 293526 A (TOYOTA MOTOR CORP), 11 novembre 1997 (1997-11-11) abrégé	1,11

-/--

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Der Internationale No

PCT/FR 02/00065

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	DE 44 42 285 C (SIEMENS AG) 8 février 1996 (1996-02-08) revendications 1,10-12; figures 4,5 ---	1
P,A	US 2001/018143 A1 (OKAZAKI HIROSHI) 30 août 2001 (2001-08-30) alinéa '0044! - alinéa '0047!; figures 1,2,4 alinéa '0051! -----	1,2,4,6

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs : ombres de familles de brevets

De: Internationale No

PCT/FR 02/00065

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 5922485	A	13-07-1999	JP 10125338 A DE 19746301 A1	15-05-1998 23-04-1998
JP 08180883	A	12-07-1996	AUCUN	
JP 10064575	A	06-03-1998	AUCUN	
JP 2000012067	A	14-01-2000	AUCUN	
JP 09055216 7	A		AUCUN	
EP 0951086	A	20-10-1999	CN 1233081 A EP 0951086 A2 JP 2000133291 A	27-10-1999 20-10-1999 12-05-2000
WO 9967845	A	29-12-1999	AU 4355399 A WO 9967845 A1	10-01-2000 29-12-1999
JP 10284094 7	A		AUCUN	
JP 09050819 7	A		AUCUN	
JP 2001023651	A	26-01-2001	AUCUN	
JP 09293526 1	A		AUCUN	
DE 4442285	C	08-02-1996	DE 4442285 C1 AT 172058 T CA 2206043 A1 WO 9617396 A1 DE 59503882 D1 EP 0795205 A1 JP 10509839 T US 6087033 A	08-02-1996 15-10-1998 06-06-1996 06-06-1996 12-11-1998 17-09-1997 22-09-1998 11-07-2000
US 2001018143	A1	30-08-2001	JP 2001243970 A DE 10109654 A1	07-09-2001 06-09-2001